

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.04.024

异山梨醇基增塑剂的制备及其增塑 PVC 的性能

李文博^{1,2}, 任亮^{1,2}, 陶子俊^{1,2}, 帅嘉欣^{1,2}, 马辉^{1,2}, 赵慧明³

(1. 长春工业大学高分子材料合成与应用技术国家地方联合工程实验室, 长春 130012 ;

2. 长春工业大学化学工程学院, 长春 130012 ; 3. 吉林省标准研究院, 长春 130022)

摘要: 通过异山梨醇和壬酸合成一种新型生物基增塑剂—异山梨醇二正壬酸酯 (SDN) 来改性聚氯乙烯 (PVC) 树脂。研究了绿色增塑剂的增塑作用及对共混物性能的影响。SDN 特有的分子结构增大了分子链间的距离, 增加了聚合物的自由体积, 使共混物塑性得到明显的改善。研究表明, 随着 SDN 增塑剂添加量的增加, 材料韧性增强, 增塑剂的引入降低了共混物的玻璃化转变温度, 改善了材料的韧性。当增塑剂的添加量为 25 份时, 材料缺口冲击强度达到了 1217 J/m, 与未添加增塑剂相比, 提高近 40 倍。扫描电子显微镜结果表明, 增塑剂 SDN 与 PVC 树脂相容性良好, 同时可以发现增塑剂使共混物的断裂方式由脆性断裂转变为韧性断裂。

关键词: 异山梨醇; 聚氯乙烯; 增塑剂; 性能

中图分类号: TQ325.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)04-0123-04

The Design and Preparation of Isosorbide-Based Plasticizer and Its Application in Poly(Vinyl chloride)

Li Wenbo^{1,2}, Ren Liang^{1,2}, Tao Zijun^{1,2}, Shuai Jiaxin^{1,2}, Ma Hui^{1,2}, Zhao Huiming³

(1. National Engineering Laboratory for Polymer Materials Synthesis and Application Technology, Changchun University of Technology,

Changchun 130012, China ; 2. School of Chemical Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China ;

3. Jilin Province Institute of Standards, Changchun 130022, China)

Abstract : Isosorbide dinonanoate (SDN) was synthesized and evaluated as a plasticizer for poly(vinyl chloride)(PVC). The plasticization effect and the properties of PVC blend were studied in detail. The unique molecular structure of SDN could increase the distance between molecular chains and the free volume of the polymer, resulting in a significant improvement in the plasticity of the blend. It was indicated that the toughness was enhanced with the increase of plasticizer addition, and the introduction of plasticizer reduced the glass transition temperature of the blends and improved the toughness of the materials. When amount of SDN plasticizer was 25phr, Izod notched impact strength reached the value of 1217 J/m, which was nearly 40 times higher compared with no plasticizer added. Results from scanning electron microscope showed that the miscibility between plasticizer SDN and PVC resin was better. At the same time, it was found that SDN plasticizer changed the fracture mode of the blends from brittle fracture to ductile fracture.

Keywords : isosorbide ; poly(vinyl chloride) ; plasticizer ; property

1920 年德国化学家 Hermann Staudinger 建立高分子学科以来, 高分子材料得到了飞速发展。当今, 高分子材料作为社会四大基础材料 (钢铁、木材、水泥、高分子材料) 之一, 已经广泛地应用在航空航天、汽车工业、医疗卫生、建筑工程、电气电子、农林、包装等各个领域^[1-3]。众所周知, 单一的传统高分子材料在加工和使用时总会有各种性能上的缺

陷, 例如韧性差、强度低、加工窗口小、易燃等, 因此高分子材料常常要以助剂配合使用。助剂是高分子材料工业不可或缺的一部分, 可以优化材料的性能并且拓展材料的应用领域。其中, 增塑剂^[4]作为使用最为广泛的助剂之一, 能提高塑料的柔韧性和加工性^[5-6]。2019 年, 全球增塑剂需求总量超过 1200 万吨, 其中, 用量大部分为邻苯类增塑剂。但是, 邻

通信作者: 任亮, 博士, 博士生导师, 主要从事生物基高分子材料、聚合物结构与性能研究 E-mail: renl@ccut.edu.cn

收稿日期: 2021-02-07

引用格式: 李文博, 任亮, 陶子俊, 等. 异山梨醇基增塑剂的制备及其增塑 PVC 的性能 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(4):123-126.

Li Wenbo, Ren Liang, Tao Zijun, et al. The preparation of isosorbide-based plasticizer and its application in poly(vinyl chloride)[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(4):123-126.

苯类增塑剂具有潜在的毒性和致癌性^[7-9],同时,易从制品中迁移出来。这极大地威胁了人类健康和生态环境安全^[10]。因此,开发新型绿色无毒环保增塑剂逐渐成为该领域的热点^[11-13]。

异山梨醇具有优良的热稳定性、生物降解性和生物相容性^[14]。它可以通过淀粉和纤维素水解后改性得到,也可以由葡萄糖加氢获得的糖醇脱去2分子水后制得^[15]。

笔者采用分子设计思想,以异山梨醇和脂肪长链酸为原料开发了一种新型生物基增塑剂异山梨醇二正壬酸酯(SDN),并对产物进行了测试与分析。同时,考察了增塑剂SDN对聚氯乙烯(PVC)树脂性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

异山梨醇、壬酸、对甲苯磺酸(PTS):分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;

PVC:SG5,新疆天业有限公司;

碳酸氢钠、甲苯:分析纯,市售;

二月桂酸二丁基锡:分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司。

1.2 主要设备及仪器

悬臂梁冲击试验机:XJU22型,承德实验机制造厂;

万能电子拉力机:Instron1121型,美国英斯特朗公司;

开炼机:XH-401A型,锡华精密检测仪器有限公司;

动态力学分析(DMA)仪:Diamond PE型,美国Perkin-Elmer公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:IS50型,美国尼高利公司;

扫描电子显微镜(SEM):JSM5600型,日本JEOL电子株式会社;

平板硫化机:XLB型,青岛亚东橡机有限公司。

1.3 SDN的合成

将一定量的异山梨醇和壬酸加入到装有搅拌装置、冷凝管、分水器的三口烧瓶中,再加入适量的催化剂PTS和带水剂甲苯等。反应在氮气的条件下进行,120℃下反应回流6~9h,等到出水量达到理论值时结束反应,降温至室温。待产物取出后,用碳酸氢钠溶液将产物洗涤3~5次,再用饱和氯化钠溶液洗涤直至产物为中性,最后用去离子水洗涤,再使用分液漏斗分离混合液。选取上层清液用旋转蒸

发仪进行减压蒸馏,使产物进一步提纯,最终得到的深褐色油状液体即为SDN,其合成如图1所示。

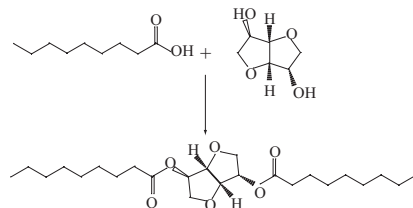


图1 生物基增塑剂异山梨醇二正壬酸酯的合成

1.4 PVC共混物的制备

将100g PVC, SDN(按共混物总质量的0.5%, 10%, 15%, 20%, 30%)和2g有机锡在双辊开炼机上进行熔融共混,混炼温度为140℃,混炼时间为5min。

1.5 FTIR分析

取少量SDN与干燥的光谱级溴化钾充分研磨后压片,在红外光谱分析仪中使用4000 cm⁻¹至400 cm⁻¹范围内进行测试。

1.6 力学性能测试

将PVC共混物在平板硫化机上于140℃模压成型。采用悬臂梁冲击测试仪测试试样的缺口冲击强度,按照GB/T1843-2008测试;采用电子拉力机,按照GB/T1040.1-2018测试试样的拉伸性能,拉伸速度为50 mm/min,测试温度为23℃。

1.7 DMA分析

在DMA仪上测试PVC共混物的动态力学性能,样品尺寸为30 mm×10 mm×1 mm,频率为1 Hz,升温速率为3℃/min,测试温度范围为0~120℃。

1.8 形态结构观察

采用SEM对PVC共混物的冲击断面形貌进行观察,观察前对其表面进行喷金处理。

2 结果与讨论

2.1 FTIR分析

使用FTIR光谱对合成产物进行了分析。图2是异山梨醇与所合成产物SDN的红外谱图。

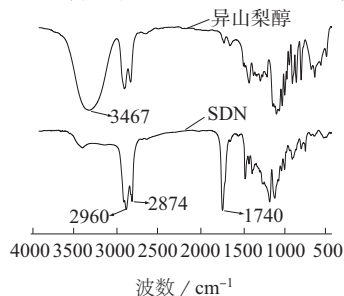


图2 异山梨醇与SDN的FTIR谱图

从图 2 中可以看出,异山梨醇在 3467 cm^{-1} 处有伸缩振动峰证明了异山梨醇的醇羟基侧基,酯化后的产物在 2874 cm^{-1} 处出现吸光度更强的 C—H 键对称伸缩振动峰,在 2831 cm^{-1} 处出现吸光度更强的反对称伸缩振动吸收峰,表明该反应产物中含烷基链;酯基中 C=O 键伸缩振动吸收峰为 1740 cm^{-1} 处的强吸收峰,表明了酯基的形成。上述分析可见,异山梨醇的羟基发生了酯化反应。

2.2 DMA 分析

图 3 是增塑剂 SDN 不同添加量时 PVC 共混物的动态力学性能谱图。从图 3 中可以观察到,每条曲线都有一个峰,表示所有的共混物都是均相材料。同时,随着 SDN 添加量的增加,共混物的玻璃化转变峰向左移动,说明玻璃化转变温度 (T_g) 逐渐减小。当 SDN 添加量为 30% 时,共混物的 T_g 由 $88.02\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下降到 $45.22\text{ }^{\circ}\text{C}$,比不添加 SDN 共混物的 T_g 降低了 $42.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。可由下面解释:增塑剂 SDN 插入到 PVC 基体中,使得环状基团和 C=O 中的 O 与 PVC 中的 H 产生了相互作用力,这减少了 PVC 分子间的作用力、增加了聚合物分子间的空间。而且,SDN 中较长烷基链的运动增加了聚合物的自由体积。这表明增塑剂 SDN 对 PVC 树脂起到了很好的增塑作用。

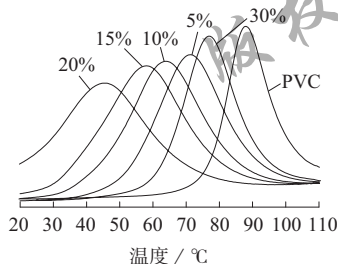


图 3 PVC 及 PVC 共混物 (SDN 不同含量时) DMA 曲线

2.3 力学性能

图 4 为增塑剂 SDN 添加量对 PVC 共混物冲击强度影响的关系曲线。由图 4 可知,随着体系增塑剂添加量的增加, PVC 共混物缺口冲击强度逐渐增大,当增塑剂 SDN 添加量为 25 份时,缺口冲击强度急剧增大,达到 1217 J/m ,相对于添加量为 20 份的共混物,韧性提升了近 40 倍,之后缺口冲击强度减少。这说明材料发生了明显的脆韧转变。SDN 添加量对 PVC 共混物模量影响的关系曲线如图 5 所示。从图 5 中可以发现, SDN 的加入改变了共混物的刚性, SDN 添加量越大,模量越小。笔者认为,韧性和刚性的变化是由增塑剂 SDN 产生了明显的

增塑作用引起的,这与 DMA 测试结果相一致。

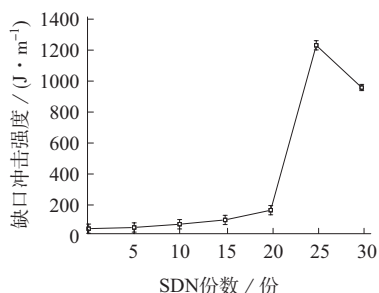


图 4 不同 SDN 添加量时 PVC 共混物缺口冲击强度

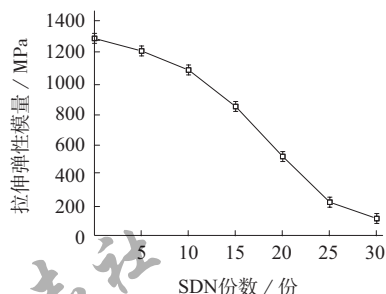
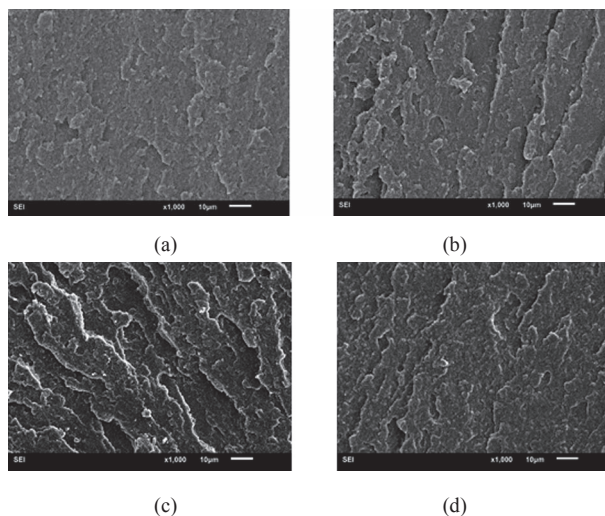


图 5 不同 SDN 添加量时 PVC 共混物拉伸弹性模量

2.4 形态结构分析

材料断面的微观形态可以反映共混物宏观的性能。图 6 是不同 SDN 添加量时 PVC 共混物的冲击断面形态结构。



a—5 份; b—15 份; c—20 份; d—25 份

图 6 不同 SDN 添加量时 PVC 共混物断面 SEM 照片

从图 6 中可以观察到, SDN 添加量逐渐增加, 其与 PVC 基体树脂之间的相容性得到进一步增强, 对 PVC 树脂的增塑效果明显提高。SDN 较少时, 共混物的断面光滑、平整, 表明材料在受外力作用的时候, 吸收了很多的能量, 发生了脆性断裂。随着 SDN 添加量的逐渐变大, 共混物的断面较为光滑, 但不平整, 表明材料韧性得到改善。当 SDN 添加量

为 25 份时,共混物的断面变得粗糙,而且不平整,冲击强度超过了 1200 J/m。

3 结论

设计并制备了一种具有杂环结构和烷基长链的新型生物基增塑剂 SDN,并用于改性 PVC 树脂。研究了增塑剂 SDN 对 PVC 共混物性能的影响。结果表明,FTIR 测试证实合成了目标产物,增塑剂的加入可以明显地降低共混物的 T_g ,提高材料的韧性和加工性,说明开发的增塑剂起到了很好的增塑作用,具有替代传统邻苯类增塑剂的潜力。

参考文献

- [1] Espinosa L M D, Gevers A, Woldt B, et al. Sulfur-containing fatty acid-based plasticizers via thiolene addition and oxidation; synthesis and evaluation in PVC formulations[J]. *Green Chemistry*, 2014, 16, 1 883–1 896.
 - [2] Braun D. Poly(vinyl chloride) on the way from the 19th century to the 21st century[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2004, 3(42), 578.
 - [3] 安晓通. 聚氯乙烯行业的生产现状及发展趋势[J]. *化工设计通讯*, 2019, 45(5):205.
An Xiaotong. Production status and development trend of PVC industry[J]. *Chemical Engineering Design Communications*, 2019, 45(5):205.
 - [4] 王柏楠, 李俊华, 齐立芬, 等. 新型环保增塑剂研究进展[J]. *河南化工*, 2019, 36(3):7–10.
Wang Bainan, Li Junhua, Qi Lifeng, et al. Research progress of new environmentally friendly plasticizers[J]. *Henan Chemical Industry*, 2019, 36(3):7–10.
 - [5] 李敏, 李红春, 牛永盛. 聚氯乙烯增塑剂研究进展[J]. *聚氯乙烯*, 2016(12):10–12.
Li Min, Li Hongchun, Niu Yongsheng. Research progress of polyvinyl chloride plasticizer[J]. *Polyvinyl Chloride*, 2016(12):10–12.
 - [6] 张颖, 陈浩乾. 增塑剂的研究与发展[J]. *广州化工*, 2009, 37(4):10–12.
Zhang Ying, Chen Haoqian. Research and development of plasticizers[J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2009, 37(4):10–12.
 - [7] 石万聪, 赵晨阳. 增塑剂的毒性与相关限制法规[J]. *塑料助剂*, 2010(3):43–47.
Shi Wancang, Zhao Chenyang. Toxicity of plasticizers and related restrictions regulations[J]. *Plastics Additives*, 2010(3):43–47.
 - [8] Marcilla A, Garcia S, Gracia-Quesada J C. Migrability of PVC plasticizers[J]. *Polymer Testing*, 2007(10):1–13.
 - [9] 山西省化工研究所. 塑料橡胶加工助剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 1983:30–38.
Shanxi Institute of Chemical Industry. Processing additives of plastics and rubber[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1983:30–38.
 - [10] 雍奎刚, 刘忠科, 刘宝钊. PVC 无毒增塑剂的应用和发展[J]. *塑料科技*, 2007, 35(6):88–91.
Yong Kuigang, Liu Zhongke, Liu Baozhao. Application and development of non-toxic plasticizers for PVC[J]. *Plastics Science and Technology*, 2007, 35(6):88–91.
 - [11] Greco A, Brunetti D, Renna G, et al. Plasticizer for poly(vinyl chloride) from cardanol as a renewable resource material[J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2010, 95(11):2 169–2 174.
 - [12] Yin Bo, Aminlashgrai N, Yang Xi, et al. Glucose esters as biobased PVC plasticizers[J]. *European Polymer Journal*, 2014, 58:34–40.
 - [13] 蒋平平, 张书源, 冷炎, 等. 催化合成环保增塑剂的研究及其应用进展[J]. *化工进展*, 2012(5):953–964.
Jiang Pingping, Zhang Shuyuan, Leng Yan, et al. Research on catalytic synthesis of environmentally friendly plasticizers and its application progress[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2012(5):953–964.
 - [14] Yang Yong, Xiong Zhu, Zhang Lisheng, et al. Isosorbide dioctate as a 'green' plasticizer for poly(lactic acid)[J]. *Materials & Design*, 2015, 91:262–268.
 - [15] Yang Yong, Huang Juncheng, Zhang Ruoyu, et al. Designing bio-based plasticizers: Effect of alkyl chain length on plasticization properties of isosorbide diesters in PVC blends[J]. *Materials & Design*, 2017, 126: 29–36.
-
- (上接第 118 页)
- 69–71.
- [12] 杜隆超. 聚合物/水滑石类层状双氢氧化物复合材料的制备和结构性能研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2006.
Du Longchao. Preparation and structural properties of polymer/hydrotalcite laminated dihydroxide composites[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2006.
- [13] 施燕琴, 钟明强, 武艳辉. 插层改性水滑石及其对聚丙烯力学和阻燃性的影响[J]. *塑料助剂*, 2009(2):37–42.
She Yanqin, Zhong Mingqiang, Wu Yanhui. Effect of intercalated hydrotalcite on mechanical properties and flame retardancy of polypropylene[J]. *Plastics Additives*, 2009(2):37–42.
- [14] 王松林, 董合贺, 邢仁卫, 等. 改性水滑石对聚丙烯阻燃和力学性能的影响[J]. *精细化工*, 2019, 36(5):813–819.
Wang Songlin, Dong Hehe, Xing Renwei, et al. Effect of modified hydrotalcite on flame retardant and mechanical properties of polypropylene[J]. *Fine Chemicals*, 2019, 36(5):813–819.
- [15] 杨红艳, 顾雪梅, 周兰, 等. 聚丙烯/乙烯-丙烯酸共聚物共混物的相容性及性能[J]. *合成橡胶工业*, 2016, 39(3):220–224.
Yang Hongyan, Gu Xuemei, Zhou Lan, et al. Compatibility and properties of polypropylene/ethylene-acrylic acid copolymer blend[J]. *China Synthetic Rubber Industry*, 2016, 39(3):220–224.